

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000159880
PUBLICATION DATE : 13-06-00

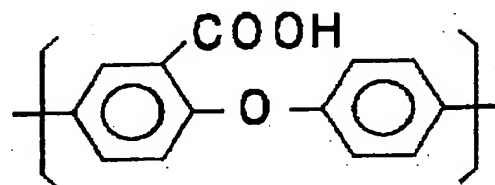
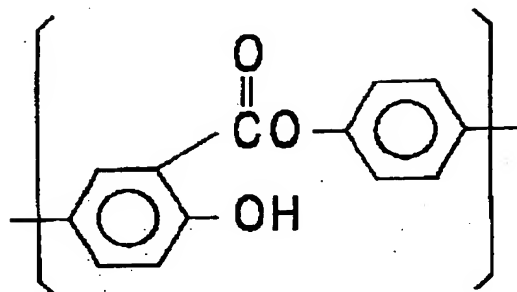
APPLICATION DATE : 30-11-98
APPLICATION NUMBER : 10339486

APPLICANT : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC;

INVENTOR : NAKAJIMA MASAYUKI;

INT.CL. : C08G 64/30 C08G 64/04

TITLE : AROMATIC POLYCARBONATE



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aromatic polycarbonate being lowly branched and having an excellent balance among properties, and improved hue and heat resistance by selecting an aromatic polycarbonate having a specified content of phenyl salicylate structural units constituting the main chain and a specified content of phenoxybenzoic acid structural units constituting the main chain.

SOLUTION: An aromatic dihydroxy compound is reacted with a carbonic diester for 0.1-10 h at atmospheric or subatmospheric pressure at 140-260°C, desirably, 180-240°C in the presence of 1×10^{-8} to 3×10^{-6} mol, desirably, 5×10^{-8} to 3×10^{-6} mol of a transesterification catalyst comprising an alkali (alkaline earth) metal compound. While the degree of vacuum of the reaction system is increased and the reaction temperature is increased, the reaction mixture is polycondensed at 240-320°C in a vacuum of 1 mmHg to obtain an aromatic polycarbonate having a viscosity-average molecular weight of 10,000 or above, desirably, 10,000-60,000, a content of main-chain-constituting phenyl salicylate structural units represented by formula I of 150-3,000 ppm by weight and a content of main-chain-constituting phenoxybenzoic acid structural units represented by formula II of 2,000 ppm by weight or below.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-159880

(P2000-159880A)

(43) 公開日 平成12年6月13日 (2000. 6. 13)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 G 64/30

C 0 8 G 64/30

4 J 0 2 9

64/04

64/04

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平10-339486

(22) 出願日

平成10年11月30日 (1998. 11. 30)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 慶徳 簡夫

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株

式会社四日市事業所内

(74) 代理人 100068065

弁理士 長谷川 一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカーボネート

(57) 【要約】

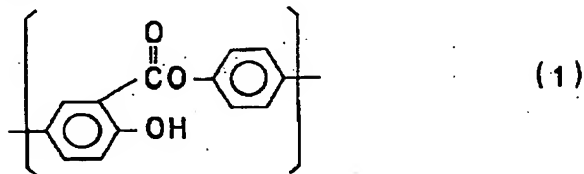
【課題】色相、耐熱性に優れ、分岐の少ない芳香族ポリカーボネートの提供。

【解決手段】エステル交換法により得られる粘度平均分子量10,000以上の芳香族ポリカーボネートであって、その主鎖中のサリチル酸フェニル構造単位の含有量が150~3,000重量ppmの範囲であり、かつ主鎖中のフェノキシ安息香酸構造単位の含有量が2,000重量ppm以下である芳香族ポリカーボネート。

【特許請求の範囲】

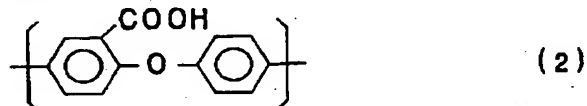
【請求項1】エステル交換法により得られる粘度平均分子量10,000以上の芳香族ポリカーボネートであって、その主鎖中の式(1)

【化1】



で表されるサリチル酸フェニル構造単位の含有量が150～3,000重量ppmの範囲であり、かつ主鎖中の式(2)

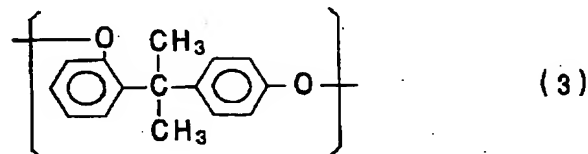
【化2】



で表されるフェノキシ安息香酸構造単位の含有量が2,000重量ppm以下であることを特徴とする芳香族ポリカーボネート、

【請求項2】主鎖中の式(3)

【化3】



で表される2,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2'-プロパン構造単位(o,p-ビスフェノールA構造単位)の含有量が50重量ppm未満であることを特徴とする請求項1記載の芳香族ポリカーボネート。

【請求項3】エステル交換触媒として、アルカリ金属化合物及び/又はアルカリ土類金属化合物を、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、 $1 \times 10^{-8} \sim 3 \times 10^{-6}$ モルの範囲で用いることを特徴とする請求項1又は2記載の芳香族ポリカーボネート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、品質の優れた芳香族ポリカーボネートに関する。詳しくは、良好な色相を有し、耐熱性に優れ、かつ分岐の少ない芳香族ポリカーボネートに関する。

【0002】

【従来の技術】芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルを重縮合させ芳香族ポリカーボネートを製造するいわゆるエステル交換法は、ホスゲン法(界面重合法)に比べて、工程が比較的単純であり、操作、コスト面で優

位性が発揮できるだけでなく、毒性の強いホスゲンや塩化メチレン等のハロゲン系溶剤を使用しないという点において、環境保護の面からも最近見直されている。

【0003】しかしながら、エステル交換法は、ホスゲン法に比べ、物性や製造法の点で、いくつかの欠点を有しているため、大規模な工業プロセスとしての採用は未だに少ないのが現状である。特に、物性面において、エステル交換法で得られるポリカーボネートは、界面重合法品に比べ、製品色相に劣ること、成形時の高温滞留時の着色が大きいこと、及び、分岐が生成しやすく、成形性、機械物性が低下すること等、大きな問題点があった。

【0004】これらの問題点を解決するために、すでに、いくつかの提案がなされている。例えば、原料として使用する芳香族ジヒドロキシ化合物中の異性体や誘導体の含有量を特定範囲内にする方法(特開平8-104747号公報、特開平8-104748号公報、特開平8-277236号公報)、特定の触媒や反応条件下、主鎖中のフェノキシ安息香酸含有量を特定量以下にする方法(特開平7-18069号公報、特開平8-109251号公報、特開平9-278877号公報)、主鎖中のサリチル酸フェニル構造単位の量を特定量以下にする方法(特開平9-87375号公報)、p-ヒドロキシアセトフェノン含有量を特定量以下にする方法(特開平8-27263号公報)等が提案された。これらの方法は、色相の改良、耐熱性の改良、分岐生成の低減という、従来の問題点のいくつかを解決するために提案されてはいるが、良好な色相を有し、耐熱性に優れ、かつ、分岐が少ないという物性バランスの優れた芳香族ポリカーボネートを得る方法としては、未だ不十分であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、良好な色相を有し、耐熱性に優れ、かつ分岐の少ない物性バランスの優れた芳香族ポリカーボネートを提供することにある。

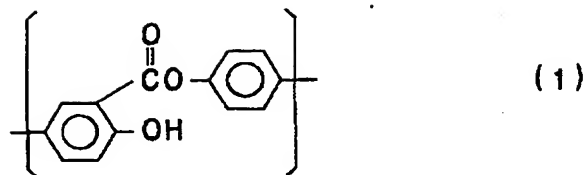
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前述の問題を解決すべく、鋭意検討を行った結果、エステル交換反応により重合中に生成する、異種構造単位類の含有量が特定の範囲内にある芳香族ポリカーボネートが、色相、耐熱性に優れ、かつ分岐の少ない、物性バランスの優れた性能を有することを見出し本発明を完成させるに至った。

【0007】すなわち、本発明の要旨は、エステル交換法により得られる、粘度平均分子量10,000以上の芳香族ポリカーボネートであって、その主鎖中の下記式(1)

【0008】

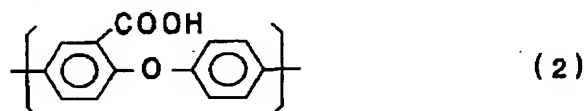
【化4】



【0009】で表されるサリチル酸フェニル構造単位の含有量が150～3,000重量ppmの範囲であり、かつ、主鎖中の下記式(2)

【0010】

【化5】

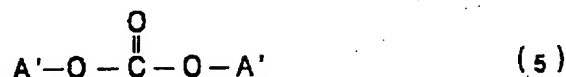


【0011】で表されるフェノキシ安息香酸構造単位の量が2,000重量ppm以下であることを特徴とする芳香族ポリカーボネートに存する。

【0012】

【発明の実施形態】以下、本発明について具体的に説明する。本発明の芳香族ポリカーボネートは、原料として芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルを用い、エステル交換触媒の存在下、熔融重縮合させることにより得ることができる。本発明で使用する芳香族ジヒドロキシ化合物は、下記式(4)で表される。

【0013】

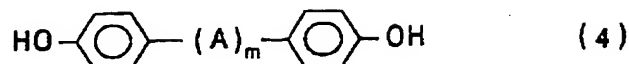


【0018】(式中、A'は、炭素数1～18の脂肪族基、置換脂肪族基、芳香族基又は置換芳香族基であり、2つのA'は同一であっても異なってもよい。)

【0019】上記式(5)で表される炭酸ジエステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート等のジアルキルカーボネート；ジフェニルカーボネート；ジトリルカーボネート等の置換ジフェニルカーボネート等が例示される。これらの炭酸ジエステルは、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよいが、これらの中では、好ましくはジフェニルカーボネート、置換ジフェニルカーボネートであり、特にジフェニルカーボネートを用いるのが好ましい。

【0020】芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの混合比率は、所望する芳香族ポリカーボネートの分子量と末端ヒドロキシ基量により決められる。末端ヒドロキシ基量は、製品芳香族ポリカーボネートの熱安定性、加水分解安定性、色相等に大きな影響を及ぼし、実用的な物性を持たせるためには、芳香族ポリカーボネートの重量に対して、1,000ppm以下にし、800ppm以下が好ましく、700ppm以下が特に好まし

【化6】



【0014】(式中、Aは、ハロゲン置換されていてもよい炭素数1～15の2価の炭化水素基又は-S-、-SO2-、-SO-、-O-及び-CO-からなる群より選ばれる2価の基であり、mは、0又は1である。)

【0015】上記式(4)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物としては、例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル等が例示される。これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよいが、これらの中では特にビスフェノールAを用いるのが好ましい。

【0016】使用される炭酸ジエステルは、下記式(5)で表される。

【0017】

【化7】

い。また、エステル交換法で製造する芳香族ポリカーボネートでは、末端ヒドロキシ基量が少なくなりすぎると、分子量が上がらず色調も悪くなるので、100ppm以上とし、200ppm以上が好ましく、300ppm以上が特に好ましい。従って、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して炭酸ジエステルを等モル量以上用いるのが一般的であり、1.01～1.30モル、好ましくは1.01～1.20モルの量で用いられるのが望ましい。

【0021】使用されるエステル交換触媒としては、主として、アルカリ金属化合物及び又はアルカリ土類金属化合物が使用され、補助的に、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物、塩基性アンモニウム化合物、アミン系化合物等の塩基性化合物を併用することも可能である。これらの触媒は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよいが、好ましくは、アルカリ金属化合物及び/又はアルカリ土類金属化合物を単独で用いるのが望ましい。

【0022】アルカリ金属化合物としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムの水酸化物、炭酸水素塩、炭酸塩、リン酸水素塩、フェニルリン

酸塩等の無機アルカリ金属化合物や、酢酸、ステアリン酸、安息香酸等の有機酸類、メタノール、エタノール等のアルコール類、石炭酸、ビスフェノールA等のフェノール類との塩等の有機アルカリ金属化合物等が挙げられる。

【0023】また、アルカリ土類金属化合物としては、ベリリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウムの水酸化物、炭酸水素塩、炭酸塩等の無機アルカリ土類金属化合物や、酢酸、ステアリン酸等の有機酸類、アルコール類、フェノール類との塩等の有機アルカリ土類金属化合物等が挙げられる。

【0024】塩基性ホウ素化合物としては、テトラメチルホウ素、テトラエチルホウ素、テトラプロピルホウ素、テトラブチルホウ素、トリメチルエチルホウ素、トリメチルベンジルホウ素、トリメチルフェニルホウ素、トリエチルメチルホウ素、トリエチルベンジルホウ素、トリエチルフェニルホウ素、トリブチルベンジルホウ素、トリブチルフェニルホウ素、テトラフェニルホウ素、ベンジルトリフェニルホウ素、メチルトリフェニルホウ素、ブチルトリフェニルホウ素等のホウ素化合物のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、マグネシウム塩、ストロンチウム塩等が挙げられる。

【0025】塩基性リン化合物としては、トリエチルホスフィン、トリ-n-プロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、四級ホスホニウム塩等が挙げられる。

【0026】塩基性アンモニウム化合物としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、テトラフェニルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。

【0027】アミン系化合物としては、4-アミノピリジン、2-アミノピリジン、N, N-ジメチル-4-アミノピリジン、4-ジエチルアミノピリジン、2-ヒドロキシピリジン、2-メトキシピリジン、4-メトキシピリジン、2-ジメチルアミノイミダゾール、2-メトキシイミダゾール、イミダゾール、2-メルカプトイミダゾール、2-メチルイミダゾール、アミノキノリン等

が挙げられる。

【0028】エステル交換触媒の使用量は、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物の場合においては通常、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、 $1 \times 10^{-8} \sim 3 \times 10^{-6}$ モルの範囲で用いられ、好ましくは $5 \times 10^{-8} \sim 3 \times 10^{-7}$ モル、特に好ましくは $8 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-6}$ モルの範囲である。この量より少なければ、所望の分子量のポリカーボネートを製造するのに必要な重合活性が得られず、この量より多い場合には、ポリマー色相が悪化し、ゲルの発生による異物量も増大してしまう。

【0029】補助的に用いられる塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物、塩基性アンモニウム化合物、アミン系化合物等の塩基性化合物の使用量は、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、 $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-5}$ モルの範囲で用いられ、好ましくは $5 \times 10^{-7} \sim 3 \times 10^{-5}$ モル、特に好ましくは $8 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5}$ モルの範囲である。この量より少なければ、所望の分子量のポリカーボネートを製造するのに必要な補助的な重合活性が得られず、この量より多い場合には、触媒自身や触媒の分解物が製造されたポリマー中に残留し、ポリマー色相が悪化したり、成形に伴う加熱による着色を促進させたりするので好ましくない。

【0030】本発明の芳香族ポリカーボネートは、粘度平均分子量10,000以上であることが必要である。粘度平均分子量が10,000未満のものは、耐衝撃性等の機械的強度が低下するので好ましくない。機械的強度の点で好ましい粘度平均分子量は、10,000～60,000の範囲であり、特に12,000～50,000の範囲が好適である。

【0031】また、芳香族ポリカーボネートの、主鎖中に含まれるサリチル酸フェニル構造単位の含有量は、150～3,000重量ppmの範囲であることが必要であり、好ましくは150～2,000重量ppmの範囲である。それに加えて、主鎖中に含まれるフェノキシ安息香酸構造単位の量は、2,000重量ppm以下であることが必要であり、好ましくは1,500重量ppm以下である。このサリチル酸フェニル構造単位及びフェノキシ安息香酸構造単位は、エステル交換法による芳香族ポリカーボネートの製造過程で、主に転移反応等に伴い副生する、異種構造によるものと推定される。

【0032】サリチル酸フェニル構造単位の含有量は、本発明の望ましい触媒使用量の範囲においては、主にエステル交換反応温度に依存し、反応温度の上昇に伴い含有量が増加する傾向がある。一方、フェノキシ安息香酸構造単位の含有量は、主にエステル交換触媒の使用量に依存し、エステル交換触媒使用量の増加に伴い含有量が増加する傾向が見られる。従って、本発明の芳香族ポリカーボネートは、これらの要因を適宜選択することにより、得ることができる。

【0033】サリチル酸フェニル構造単位の含有量が、3,000重量ppmを超えると、製造された芳香族ポリカーボネートの色相が悪化し、また耐熱性も低下し好ましくなく、他方、サリチル酸フェニル構造単位の含有量を、150重量ppm未満に低下するには、反応温度を低下させる必要があり、その結果、十分な高分子量の芳香族ポリカーボネートを得ることが困難となる。そこで、低い反応温度で、高分子量の芳香族ポリカーボネートを製造するために、エステル交換触媒使用量を増加させると、今度はフェノキシ安息香酸構造単位の含有量が増加してしまい、分岐が生成しやすくなるので好ましくない。

【0034】フェノキシ安息香酸構造単位の含有量は、上記ですでに触れたようにポリマー中の分岐の量を反映しており、この含有量が2,000重量ppmを超えると、ポリマーの分岐度が高くなり、成形性が悪化した、加熱時にゲルを生成しやすくなり好ましくない。

【0035】これらの異種構造単位の含有量は、芳香族ポリカーボネートを直接NMR測定したり、一旦加水分解した後、GPC、液体クロマトグラフィー、GC測定したりする方法により求められる。芳香族ポリカーボネートの加水分解は容易に行うことができ、加水分解の方法は特に限定されない。

【0036】さらに、本発明の芳香族ポリカーボネートでは、2,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2'-プロパン構造単位（以下、「o,p-ビスフェノールA構造単位」という。）の含有量が、50重量ppm未満であることが好ましい。o,p-ビスフェノールA構造単位の含有量が、50重量ppmを超えると、ポリマーの色相及び耐熱性の低下を招くため好ましくない。o,p-ビスフェノールA構造単位の含有量は、上記の異種構造単位含有量と同様の測定方法により、求められる。

【0037】上記の様なo,p-ビスフェノールA構造単位含有量の芳香族ポリカーボネートを製造するためには、例えば、原料として用いられるビスフェノールA中に不純物として存在する、o,p-ビスフェノールA構造単位の含有量が50重量ppm未満であるものを使用する。

【0038】本発明の芳香族ポリカーボネートを得るためのエステル交換反応は、通常、100～320℃の温度で、常圧又は減圧下で、芳香族ヒドロキシ化合物等の副生物を除去しながら、温度、圧力条件を変化させた2段以上の多段工程で実施される。各段階の反応温度は、上記範囲内で重合物が熔融状態にあれば特に制限はなく、また反応時間も、反応の進行の程度により適宜定められるが、0.1～10時間であることが好ましい。これらの条件は、ポリマーの分子量、色相及び異種構造単位含有量の観点から決定される。具体的には、第1段目の反応は、常圧又は減圧下で140～260℃、好ましくは180～240℃の温度で、0.1～10時間、好

ましくは0.5～3時間反応させる。次いで、反応系の減圧度を上げながら反応温度を高め、最終的には、1mmHg以下の減圧下、240～320℃の温度で、重縮合反応を行う。これら各段の反応条件は、可能な限り変動しないように制御する方が、ポリマーの異種構造単位含有量を制御する上で有効である。

【0039】上記の熔融重縮合反応は、バッチ式又は連続式に行うことができるが、本発明では製品の安定性等から連続式で行うことが好ましい。使用する装置は、槽型、管型又は塔型のいずれの形式であってもよく、各種の攪拌翼を具備した縦型重合槽、横型1軸又は／及び横型2軸タイプの重合槽等を使用することができる。装置昇温中の雰囲気は特に制限はないが、製品の品質の観点から、窒素ガス等の不活性ガス中、常圧又は減圧下で行われるのが好ましい。

【0040】重合終了後、製造された芳香族ポリカーボネートは、通常、ペレットとして回収されるが、その際、製品中に残存するモノマーや副生物等の低分子量成分を除去するため、ベント式押出機を通すことも可能である。

【0041】本発明の芳香族ポリカーボネートには、通常の耐熱安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、滑剤、防曇剤、天然油、合成油、ワックス、有機系充填剤、無機系充填剤等の添加剤を添加してもよい。このような添加剤は、熔融状態にある樹脂に添加することもできるし、また、一旦ペレット化された樹脂を再熔融して添加することもできる。

【0042】製造工程において通常最も温度が高くなる押出機条件は、異種構造のさらなる発生を抑えるために、穏和な条件とすべきである。触媒が活性な状態で高温にすると、異種構造がさらに生成するので、適当な失活剤を用いて、触媒を失活することが好ましい。そのような失活剤としては、イオウ含有酸性化合物又はその誘導体を使用することが好ましく、その量は、触媒金属に対して0.5～10当量、好ましくは1～5当量が選ばれる。これは、芳香族ポリカーボネートの重量に対して、通常、1～100ppm、好ましくは1～20ppmに相当する。

【0043】イオウ含有酸性化合物又はその誘導体の例としては、スルホン酸、スルフィン酸、硫酸又はそれらのエステルがあり、具体的には、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、p-トルエンスルホン酸、それらのメチル、エチル、ブチル、オクチル及びフェニルエステル類；ベンゼンスルホン酸、そのメチル、エチル、ブチル、オクチル、ドデシル及びフェニルエステル類；ベンゼンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸、ナフタレンスルホン酸等が挙げられる。これらの化合物のうち、p-トルエンスルホン酸のエステル又はベンゼンスルホン酸のエステルが好ましく、これらの化合物を2種以上使用してもよ

い。

【0044】イオウ含有酸性化合物又はその誘導体の、芳香族ポリカーボネートへの添加は、任意の方法により行うことができる。例えば、イオウ含有酸性化合物又はその誘導体を、直接又は希釈剤で希釈して、熔融状態又は固体状態にある芳香族ポリカーボネートに添加し、分散させることができる。具体的には、重合槽中、重合槽からの移送ライン中、押出機中に供給して混合することができる。また、ミキサー等でペレット、フレーク、粉末等と混合後、押出機に供給して混練することもできる。また、押出機で、ベントによる減圧処理を行う場合、又は、水、熱安定剤、離型剤、染料、顔料、紫外線吸収剤、帯電防止剤、防曇剤、有機・無機充填剤等を添加する場合には、これらの処理又は添加と同時に、イオウ含有酸性化合物又はその誘導体を添加することもできるが、押出機中の芳香族ポリカーボネートへは、イオウ含有酸性化合物又はその誘導体を、最初に添加し、混練することが好ましい。

【0045】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。本発明により得られた芳香族ポリカーボネートの分析は、以下の測定法により行った。

【0046】(1) 粘度平均分子量 (M_v)

ウペローデ粘度計を用いて塩化メチレン中20℃の極限粘度 $[\eta]$ を測定し以下の式より求めた。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} \times (M_v)^{0.83}$$

【0047】(2) サリチル酸フェニル構造単位及びフェノキシ安息香酸構造単位の含有量

芳香族ポリカーボネート1gを塩化メチレン100mlに溶解した後、28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液18ml、メタノール80mlを加え、さらに純水25mlを添加した後、室温で1時間攪拌して完全に加水分解した。その後、1規定塩酸を加え、塩化メチレン層を分離して、加水分解物を得た。加水分解物0.05gをクロロホルム10mlに溶解し、UV検出器を備えたGPCを使用し測定を行った。検出波長はサリチル酸フェニル構造単位の場合は318nm、フェノキシ安息香酸構造単位の場合は280nmを用いた。定量は、それぞれ、サリチル酸フェニル、フェノキシ安息香酸の吸光係数を用いて、ピーク面積から計算した。

【0048】(3) o, p-ビスフェノールA構造単位の含有量

(2) で得られた加水分解物1gをアセトニトリル10mlに溶解し、逆相液体クロマトグラフィーにより測定した。逆相液体クロマトグラフィーは、溶離液としてアセトニトリルと0.1%酢酸水溶液とからなる混合溶媒を用い、アセトニトリル/0.1%酢酸水溶液比率を40/60からスタートし75/25までグラジュエントする条件下で測定を行い、検出は波長280nmのUV

検出器、定量は絶対検量線法を用いてピーク面積から計算した。

【0049】(4) 色相

10%塩化メチレン溶液を、直径25mm、高さ55mmのガラス製セルに入れ、カラーテスター(スガ試験機(株)製、カラーテスター SC-1)で色の絶対値である三刺激値XYZを測定し、次の関係式により黄色度の指標であるYI値を計算した。

$$YI = [100 \times (1.28X - 1.06Z)] / Y$$

このYI値が大きいほど着色していることを示す。

【0050】(5) 耐熱性

ポリマー4gを340℃の温度で1時間加熱した後、25mlの塩化メチレンに溶解し、色調(APHA;ハーゼン色数)を測定した。

【0051】(6) 分岐度 (N)

(株)島津製作所製、フローテスター CFT-500Cを用い250℃にて測定を行い、下式より求めた。

$$N = 1 / (\log(\eta_{120} / \eta_{12}) + 1)$$

η_n : せん断速度 n (sec^{-1}) の時の粘度

【0052】実施例1

添付の図面を参照しながら説明する。窒素ガス雰囲気下、135℃で、o, p-ビスフェノールA構造単位含有量が41重量ppmのビスフェノールA[BPA]と、ジフェニルカーボネート[DPC]とを、一定のモル比(DPC/BPA=1.050)で熔融混合(1)し、135℃に加熱した原料導入管を介して、常圧、窒素雰囲気下、200℃に制御した縦型第1攪拌重合槽(2)内に連続供給し、平均滞留時間が30分になるように、槽底部のポリマー排出ラインに設けられたバルブ開度を制御しつつ、液面レベルを一定に保った。また、上記原料混合物の供給を開始すると同時に、触媒として水溶液とした炭酸セシウムを、ビスフェノールA1モルに対して、0.5μモルの比率で連続供給(7)した。

【0053】槽底より排出された重合液は、引き続き第2、3、4の縦型重合槽(2)及び横型第5重合槽(5)に逐次連続供給された。反応の間、各槽の平均滞留時間が表-1に示す所定の時間になるように、液面レベルを制御し、また同時に副生するフェノールの留去(4)も行った。縦型第2重合槽～横型第5重合槽の各槽のその他の重合条件も表-1に示した。

【0054】50kg/hrの製造速度で連続して得られる芳香族ポリカーボネートを、熔融状態のまま、3段ベント口を具備した2軸押出機((株)神戸製鋼所製、スクリー径0.046m、L/D=36)に導入し、p-トルエンスルホン酸ブチルを5ppm添加し、水を添加、脱揮した後、ペレット化した。押出機条件は、吐出量=50kg/hr、回転数=150rpmで行った。

【0055】得られた芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量は22,000であった。また、得られたポリ

マー中の、サリチル酸フェニル構造単位、フェノキシ安息香酸構造単位及び *o*、*p*-ビスフェノールA構造単位の含有量の分析値と、ポリマーの色相、耐熱性、分岐度の評価結果を表-1に示した。

【0056】実施例2、3

実施例1において、触媒の供給量を、ビスフェノールA 1モルに対して、1.0 μ モルの比率に代え、原料のモル比及び重合条件を表-1に示したように変更した以外は、同様の方法で製造を行い芳香族ポリカーボネートを得た。得られたポリマーの分析結果、評価結果を表-1に示した。

【0057】実施例4

実施例1において、横型第5重合槽を用いず、原料のモル比及び重合条件を表-1に示したように変更した以外は、同様の方法で製造を行い芳香族ポリカーボネートを得た。得られたポリマーの分析結果、評価結果を表-1に示した。

【0058】実施例5

実施例2において、*o*、*p*-ビスフェノールA構造単位含有量が84重量ppmのビスフェノールAに代え、重合条件を表-1に示したように変更した以外は、同様の方法で製造を行い芳香族ポリカーボネートを得た。得られたポリマーの分析結果、評価結果を表-1に示した。

【0059】比較例1

実施例1において、*o*、*p*-ビスフェノールA構造単位含有量が84重量ppmのビスフェノールAに代え、横型第5重合槽の重合条件を表-1に示したように変更した以外は、同様の方法で製造を行い芳香族ポリカーボネートを得た。得られたポリマーの分析結果、評価結果を

表-1に示した。

【0060】比較例2

実施例5において、触媒の供給量を、ビスフェノールA 1モルに対して、4.0 μ モルの比率に代えた以外は、同様の方法で製造を行い芳香族ポリカーボネートを得た。得られたポリマーの分析結果、評価結果を表-1に示した。

【0061】比較例3

実施例1において、触媒の供給量を、ビスフェノールA 1モルに対して、3.0 μ モルの比率に代え、原料のモル比及び重合条件を表-1に示したように変更した以外は、同様の方法で製造を行い芳香族ポリカーボネートを得た。得られたポリマーの分析結果、評価結果を表-1に示した。

【0062】比較例4

実施例4において、重合条件を表-1に示したように変更した以外は、同様の方法で製造を行い芳香族ポリカーボネートを得た。得られたポリマーの分析結果、評価結果を表-1に示した。

【0063】比較例5

実施例1において、エステル交換触媒として、水溶液とした1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エンを、ビスフェノールA 1モルに対して、5.0 μ モルの比率になるように連続供給した以外は、同様の方法で製造を行い芳香族ポリカーボネートを得た。得られたポリマーの分析結果、評価結果を表-1に示した。

【0064】

【表1】

表-1: 製造条件及び製品特性

表-1: 製造条件及び製品特性																					
船渠	種類	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例6	
		Ce ₂ CO ₃	Ce ₂ CO ₃	Ce ₂ CO ₃	Ce ₂ CO ₃	Ce ₂ CO ₃	Ce ₂ CO ₃	Ce ₂ CO ₃	Ce ₂ CO ₃	Ce ₂ CO ₃	Ce ₂ CO ₃	Ce ₂ CO ₃	Ce ₂ CO ₃	Ce ₂ CO ₃	Ce ₂ CO ₃	Ce ₂ CO ₃	Ce ₂ CO ₃	Ce ₂ CO ₃	Ce ₂ CO ₃	Ce ₂ CO ₃	N化合物*
	μモル/モル-BPA	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5	4.0	3.0	0.5	0.5	0.5	0.5	5.0	
DPC/BPA	モル比	1.050	1.045	1.045	1.045	1.045	1.045	1.055	1.055	1.045	1.045	1.050	1.050	1.045	1.045	1.055	1.055	1.050	1.050		
縦型第1重合槽	温度 (°C)	200	200	200	200	200	200	210	210	200	200	200	200	200	200	200	210	200	200		
	滞留時間 (分)	30	30	30	30	30	30	60	60	30	30	30	30	30	30	30	60	30	30		
	減圧度 (mmHg)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
縦型第2重合槽	温度 (°C)	200	200	200	200	200	200	220	220	200	200	200	200	200	200	200	220	200	200		
	滞留時間 (分)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60		
	減圧度 (mmHg)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15		
縦型第3重合槽	温度 (°C)	240	240	240	240	240	240	245	245	240	240	240	240	240	240	240	245	240	240		
	滞留時間 (分)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60		
	減圧度 (mmHg)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
縦型第4重合槽	温度 (°C)	260	255	255	255	255	255	270	270	260	260	260	260	260	260	260	250	260	260		
	滞留時間 (分)	60	60	60	60	60	60	90	90	60	60	60	60	60	60	60	90	60	60		
	減圧度 (mmHg)	1	1	1	1	1	1	0.5	0.5	1	1	1	1	1	1	1	0.5	1	1		
縦型第5重合槽	温度 (°C)	280	270	270	270	270	270	280	280	280	280	285	285	280	280	280	—	280	280		
	滞留時間 (分)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	120	—	90	90		
	減圧度 (mmHg)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—	0.5	0.5		
二縮重合槽	吐出量 (kg/hr)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50		
	回転数 (rpm)	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150		
ポリマー分析値	粘度平均分子量 (Mv)	22000	22400	23000	23000	23000	23000	15300	15300	23300	23300	22800	22800	23800	23800	22400	9200	9200	21000		
	サリチル酸フェニル精造 (ppm)	1540	1820	2360	2360	2360	2360	610	610	2840	2840	3450	3450	3520	3520	1100	110	110	3250		
	フェノキシ安息香酸精造 (ppm)	480	1470	1820	1820	1820	1820	0	0	1860	1860	1540	1540	2780	2780	2530	0	0	320		
ポリマー物性値	0, p-BPA精造 (ppm)	30	32	35	35	35	35	27	27	75	75	72	72	78	78	33	20	20	37		
	色相 (YI値)	1.3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.1	1.1	2.3	2.3	2.7	2.7	2.8	2.8	2.0	0.9	0.9	2.5		
	耐熱性 (APHA)	15	15	15	15	15	15	10	10	35	35	40	40	45	45	30	10	10	45		
	分岐度 (N)	1.04	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.02	1.02	1.16	1.16	1.15	1.15	1.39	1.39	1.35	1.01	1.01	1.04		

注: N化合物 = 1, 5, 7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン

【0065】

【発明の効果】本発明の芳香族ポリカーボネートは、主鎖中の異種構造単位類の含有量が特定の範囲内の組み合わせとなっていることにより、色相、耐熱性に優れ、かつ分岐が少なく、光学材料、自動車分野、機械分野等に好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の芳香族ポリカーボネートを得るための製造方法の1例を示すフローシート。

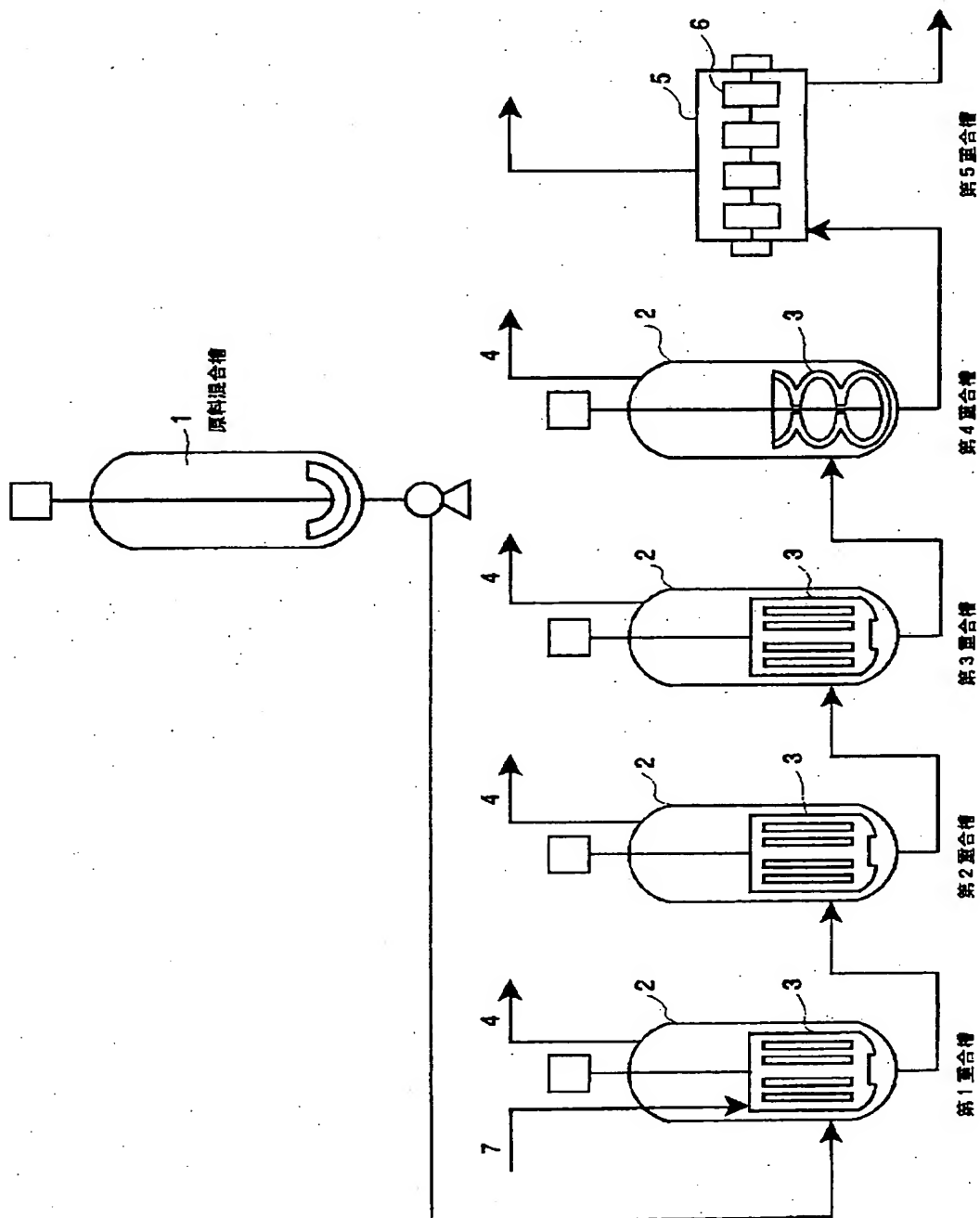
【符号の説明】

- 1 原料混合槽
- 2 縦型重合槽
- 3 攪拌翼
- 4 副生物排出管

5 横型重合槽
6 攪拌翼

7 触媒導入管

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 川井 道生
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
式会社四日市事業所内

(72)発明者 林 勝茂
三重県四日市市日永東二丁目4番16号 三
菱瓦斯化学株式会社四日市工場内

(72)発明者 中島 正之
三重県四日市市日永東二丁目4番16号 三
菱瓦斯化学株式会社四日市工場内

Fターム(参考) 4J029 AA10 AB05 AC01 AD10 BB12A
BB13A BD09A BF14A BH02
DB07 DB13 HA01 HC04A
HC05A JA091 JA121 JA261
JB131 JB171 JC051 JC091
JC231 JC261 JC561 JC581
JC631 JC731 JF021 JF031
JF041 JF051 JF121 JF131
JF141 JF151 JF161 KB05
KD01 KD07 KE02 KE05